⑲日本国特許庁（JP）　⑪特許出願公開

⑫公開特許公報（A）　平2-293644

⑤Int. Cl.⁵　識別記号　庁内整理番号　㊸公開　平成2年(1990)12月4日
G 01 N 5/02　A　7172-2G
31/00　T　9015-2G

審査請求　未請求　請求項の数　6　（全4頁）

⑭発明の名称　ルテニウム四酸化物の濃度センサ

㉑特　願　平1-113737
㉒出　願　平1(1989)5月8日

⑫発明者　新井　祐子　茨城県日立市久慈町4026番地　株式会社日立製作所日立研究所内
⑫発明者　本田　卓　茨城県日立市久慈町4026番地　株式会社日立製作所日立研究所内
⑪出願人　株式会社日立製作所　東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
⑭代理人　弁理士　小川　勝男　外2名

明　細　書

1．発明の名称

ルテニウム四酸化物の濃度センサ

2．特許請求の範囲

1．有機膜を電極表面に備えた水晶振動子を用い、被対象環境中のルテニウム四酸化物の濃度を検出することを特徴とするルテニウム四酸化物の濃度センサ。

2．水晶振動子の電極表面に有機膜を備え、ルテニウム四酸化物をルテニウム二酸化物として還元沈着させることによる重量増加を前記水晶振動子の共鳴周波数の変化としてとらえ、ルテニウム四酸化物の濃度として検出することを特徴とするルテニウム四酸化物の濃度センサ。

3．有機膜がポリエチレン，ゴムのいずれかであることを特徴とする請求項1または2に記載のルテニウム四酸化物の濃度センサ。

4．原子燃料再処理プラントにおいて、硝酸水溶液中、あるいは、蒸気相中のルテニウム四酸化物濃度を検出する方法として、有機膜を電極表面に備えた水晶振動子を用い、ルテニウム四酸化物をルテニウム二酸化物として還元沈着させることによる重量増加を前記水晶振動子の共鳴周波数の変化としてとらえ、ルテニウム四酸化物の濃度として検出することを特徴とするシステム。

5．電極表面に有機膜を備えた水晶振動子を二つ備え、一つを被測定環境に、他の一つを有機膜を介してルテニウム四酸化物を除去した環境におくことにより、二つの振動子の周波数変化の差から、被測定環境におけるルテニウム四酸化物の濃度を測定するルテニウム四酸化物の濃度センサ。

6．電極の表面に有機膜を備えた水晶振動子、周波数カウンタ及び周波数変化の微分計算ユニットよりなるルテニウム四酸化物の濃度測定システム。

3．発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はルテニウム四酸化物（RuO_4）を検

出するセンサに関する。

〔従来の技術〕

従来、ルテニウム四酸化物（RuO_4）の分析法については、アナリテイカル・ケミストリー、33巻、（1961年）第886頁から第888頁（Anal. Chem. vol. 33 (1961) PP 886−888）において論じられているように、液中のルテニウム四酸化物の分析には試料液中のルテニウム四酸化物（RuO_4）を四塩化炭素（CCl_4）で溶媒抽出し、ルテニウム四酸化物のみを分離し、これを比色分析法、あるいは、誘導プラズマ発光分析（ICP）法等により定量分析するという方法が、一般に、とられている。気相中のルテニウム四酸化物の分析も、そのままの状態での分析は極めて困難であり、試料ガス中に窒素ガスなどをキヤリアガスとして吹込み、試料ガスを四塩化炭素に通じて、試料ガス中のルテニウム四酸化物を四塩化炭素にトラツプした後、これを誘導プラズマ発光分析法等により定量するといつた方法が考えられる。但し、この方法によると気相中のルテニウム四酸化物を系外に追い出すため、系内のルテニウム四酸化物の気液平衡をかき乱され、液相から気相へのルテニウム四酸化物の新たな移行が生じる可能性があり、実際に気相中に存在していたルテニウム四酸化物量よりも、多く見積られる可能性がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記従来技術は、液相，気相中ともに試料をいつたん四塩化炭素中にルテニウム四酸化物を抽出する分離操作が必須であり，また、分離されたルテニウム四酸化物を比色分析法、あるいは、誘導プラズマ発光分析法で分析するために分離液を前述の分析のための装置にセツトする必要があるため、ある系のルテニウム四酸化物をその場で、その時点で定量分析するという点については考慮されておらず，ルテニウム四酸化物の濃度を時々刻刻とモニタリングすることができなかつた。また、ルテニウム四酸化物を四塩化炭素で抽出する方法は、四塩化炭素の安定性から温度が約80℃を超えると分解するため、室温付近の操作が安全であり，室温以上の高温とりわけ約80℃以上では適用できないという問題があつた。そして、分離操作後の定量分析法としては誘導プラズマ発光分析法が最も一般的に行われているが、ルテニウムとしての検出感度は0.05mg／l である。つまり、誘導プラズマ発光分析法を適用しても、0.05mg／l 以下のルテニウムを検出することができないという問題点があつた。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、本発明では水晶振動子の共鳴周波数変化（Δf）が電極の重量変化（Δm）に比例するという原理を用いている。この関係を(1)式に示す。

$$\Delta f = \frac{f^2}{S \rho K_f} \Delta m \qquad \cdots (1)$$

ここに、S：電極面積，ρ：水晶密度，K_f：周波数定数，f：共鳴周波数

電極には通常、金あるいは銀が用いられているがこの表面に有機膜を塗布する。有機膜をルテニウム四酸化物を含む環境に置くと、ルテニウム四酸化物は有機膜により還元され、ルテニウム二酸化物が生成，沈着する。この沈着速度はルテニウム四酸化物の濃度に比例する。従つて、Δfの時間に対する変化（微分値）をとることにより、ルテニウム四酸化物の濃度を知ることができる。

〔作用〕

ルテニウム四酸化物は極めて酸化性の強い化学物質であるため、有機物と接触すると、相手を酸化する過程で自己還元し、ルテニウム二酸化物なる安定酸化物として固着する性質をもつ。従つて、電極は沈着により重量が増加し、それに伴つて水晶振動子の共鳴周波数が変化することになる。前述のように、周波数変化(Δf)は重量増加(Δm)に比例するので、Δfの時間変化から、ルテニウム二酸化物の生成量、ひいては、ルテニウム四酸化物濃度を知ることができる。

ところで、この周波数変化は周波数カウンタによりとらえることができ、さらに、共鳴周波数との差分ならびに時間変化は別途、微分計算ユニツトを備えれば計算が可能である。この周波数変化

は一つの水晶振動子を用いれば計測し得るが、次のように二つ用いる方式をとると、一層、精度よく計測することができる。即ち、一つはRuO_4を含む被測定環境に、他の一つはルテニウム四酸化物を有機膜等により除去した環境に置く。このようにして両者の周波数変化の差分をとると、ルテニウム四酸化物以外の影響、たとえば、水分の吸着等の汚染や、電極上有機膜の劣化、あるいは温度変化に伴う周波数変化を相殺することができ、ルテニウム四酸化物の還元にともなう、有機膜上へのルテニウム二酸化物沈着重量分のみを検出することができる。

〔実施例〕

以下、本発明の一実施例を第1図及び第2図により説明する。

第1図に示される水晶振動子5を、例えば、ATカット、共鳴周波数4.19 MHz、周波数定数1.67×10^5cm・Hzのものを、ルテニウム四酸化物を含む環境中に設置し、第2図に示すような周波数測定装置の周波数カウンタ7により、水晶振動子5の周波数を計測する。図中1は水晶、2は銀電極、3はポリエチレン膜、4はリード線、水晶振動子5の表面のポリエチレン膜上に、環境中のルテニウム四酸化物がルテニウム二酸化物の固体として吸着し、吸着したルテニウム二酸化物量に対応した分だけ、水晶振動子5の周波数が変化する。この周波数変化を測定することにより、環境中のルテニウム二酸化物の量を定量することができる。図中、6は発振回路、7は周波数カウンタ。この水晶振動子の場合、周波数変化1Hz当りルテニウム二酸化物1.3×10^{-8}g/cm²/Hzに相当する。ルテニウム二酸化物とルテニウム四酸化物は分子量の比が$RuO_4/RuO_2=165.07/133.7$であるので、得られたルテニウム二酸化物量に165.07/133.07を掛けた値が環境中のルテニウム四酸化物量に相当する。また、得られるルテニウム二酸化物と環境中のルテニウム四酸化物のモル数は等しいので、得られたルテニウム二酸化物量をモル濃度表示すれば、これは環境中のルテニウム四酸化物のモル濃度を表わしているものと同じである。

第3図は二つの水晶振動子を用いた例である。一つはルテニウム四酸化物を含む被測定対象の環境に設置してある。他の一つは有機膜で全体をおおわれたチャンバ11内に設置してある。ルテニウム四酸化物はこの有機膜10で除去されるので、チャンバ内はルテニウム四酸化物のみ除去され、他の環境因子は外部と同じになつている。この二つの振動子の周波数変化を同時に測定すると、差分はルテニウム四酸化物の影響のみとなる。この差を周波数カウンタ13で測定することによりルテニウム四酸化物濃度を計測することができる。

なお、図中9は電極、12は発振回路、14はD/Aコンバータ、15はレコーダ、16は電源、17は被測定室である。

〔発明の効果〕

本発明によれば、高感度でルテニウム四酸化物濃度をその場で検出することができる。

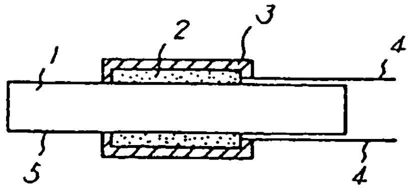
4．図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の断面図、第2図は本発明のブロック図、第3図は本発明の他の実施例のブロック図である。

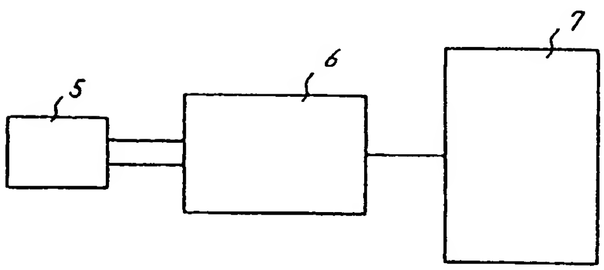
1…水晶、2…銀電極、3…ポリエチレン膜、4…リード線、5…水晶振動子。

代理人　弁理士　小川勝男

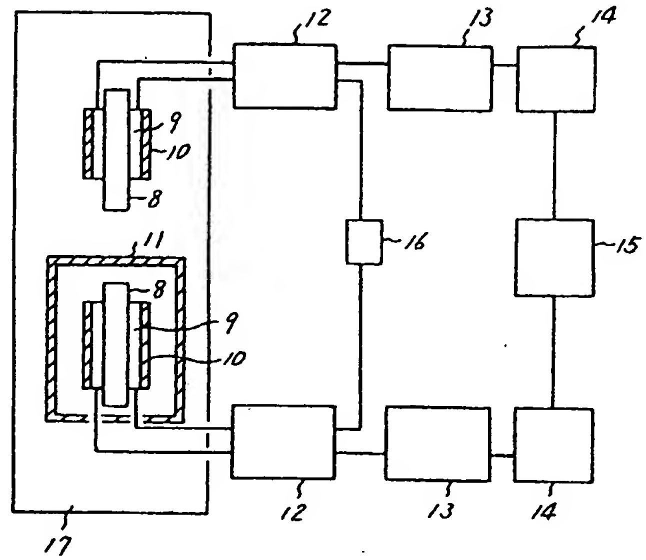
第 1 図



第 2 図



第 3 図



WEST

End of Result Set

Generate Collection

L7: Entry 1 of 1 File: DWPI Dec 4, 1990

DERWENT-ACC-NO: 1991-019734
DERWENT-WEEK: 199103

TITLE: Sensor to detect the concn. of ruthenium tetra:oxide - comprises quartz oscillator having organic membrane, e.g. polyethylene or rubber on electrode surface

PRIORITY-DATA: 1989JP-0113737 (May 8, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 02293644 A	December 4, 1990	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): G01N 5/02; G01N 31/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP02293644A
BASIC-ABSTRACT:

A sensor to detect the concn. of ruthenium tetraoxide where a quartz oscillator having an organic membrane (pref. polyethylene or rubber) on the electrode surface is used for detecting the concn. of the ruthenium tetraoxide in a sample environment.

The ruthenium tetraoxide is reduced into ruthenium dioxide and deposited on the organic membrane on the electrode surface, the resulting weight increase is converted into the change of the resonance frequency of the quartz oscillator and the concn. of the ruthenium tetraoxide is detected.

The sensor is esp. useful for detecting the concn. of ruthenium tetraoxide in a nitric acid aq. soln. or in a vapour phase in an atomic fuel reprocessing plant.

Two quartz oscillators having an organic membrane on the electrode surface are used and one is placed in a sample environment while the other is placed in an environment (from which the ruthenium tetraoxide is removed) enclosed with an organic membrane and the concn. of the ruthenium tetraoxide in the sample environment is measured from the difference between the frequency changes of two oscillators.

USE/ADVANTAGE - The concn. of the ruthenium tetraoxide can be detected on the spot with high sensitivity.

Your reference: 150.0101 0101

(19) JAPAN PATENT BUREAU (JP)

(11) Japanese Laid-Open Patent No.: Heisei 2-293644

(12) OFFICIAL GAZETTE LAID-OPEN PATENT (A)

(43) Date of laying open: 12/4/1990

(51) Int. Cl.^{5}:	ID Code:	Intraoffice No.:
G 01 N 5/02	A	7172-2G
31/00	T	9015-2G

Request for exam.: None No. of Claims: 6 (Total 4 pages)

(54) Title of the invention: Ruthenium tetroxide concentration sensor

(21) Application No.: Heisei 1-113737
(22) Application date: 5/8/1989 (Heisei 1)

(72) Inventor: Y. ARAI
c/o Hitachi Seisakusho K.K., Hitachi Lab.,
4026 Kuji-Machi, Hitachi-Shi, Ibaragi-Ken

(72) Inventor: T. HONDA
c/o Hitachi Seisakusho K.K., Hitachi Lab.,
4026 Kuji-Machi, Hitachi-Shi, Ibaragi-Ken

(71) Applicant: HITACHI SEISAKUSHO K.K.
6, 4-Chome, Kanda-Surugadai,
Chiyoda-Ku, Tokyo-To

(74) Agent: K. OGAWA, Patent Agent and 2 others

SPECIFICATION

1. Title of the invention

Ruthenium tetroxide (RuO_4) concentration sensor

2. Patent Claims

1. An RuO_4 concentration sensor in which a crystal (quartz) oscillator having an organic membrane electrode surface is used and which detects the concentration of RuO_4 in the said subject environment.

2. An RuO_4 concentration sensor which has an organic membrane on the electrode surface of a crystal (quartz) oscillator which measures weight change resulting from the deposition due to the reduction of RuO_4 into RuO_2, as the change in resonance frequency of the said crystal (quartz) oscillator, in order to detect the RuO_4 concentration.

3. RuO_4 concentration sensor of Claim 1 or 2, in which the organic membrane is either polyethylene or rubber.

4. A system for detection of RuO_4 in aqueous nitric acid solution or in its vapor phase, for atomic fuel reprocessing plants, in which the crystal (quartz) oscillator having an organic membrane on the electrode surface is used, and the weight change due to the reduction/deposition of RuO_4 into RuO_2 is measured as the change of resonance frequency of the said crystal (quartz) oscillator, in order to detect the RuO_4 concentration.

5. An RuO_4 concentration sensor having two crystal (quartz) oscillators with an organic membrane on their electrode surfaces, which measures the concentration of RuO_4 in the subject environment from the difference in the change in frequencies of two oscillators, by placing one oscillator in the environment to be measured and the other oscillator in an environment from which the RuO_4 is removed.

6. An RuO_4 concentration measuring system composed of a crystal (quartz) oscillator having an organic membrane on the electrode surface, a frequency counter and a differential calculator unit that calculates the frequency change.

3. Detailed explanation of the invention

Areas of industrial application:

This invention relates to a sensor that detects the concentration of RuO_4.

Conventional technology:

Conventionally, as is discussed in Analytical Chemistry, Volume 33 (1961), pp. 836-888 (Anal. Chem., Vol. 33 (1961), pp. 886-888), ruthenium tetroxide (RuO_4) in a specimen sample is solvent-extracted with carbon tetrachloride (CCl_4) for analysis of the RuO_4 in the solution, and only RuO_4 is separated, and, in general, analyzed colorimetrically or induction-phase-analyzed (ICP) for quantification. Analysis of RuO_4 in the gas phase is very difficult, so that a carrier gas such as nitrogen gas is blown into the specimen, the specimen gas is passed through CCl_4 to trap the RuO_4 in the CCl_4, which is then quantified by an induction plasma analyzer, etc. However, in this method, RuO_4 in the gas phase is expelled from the system, so that the gas-liquid equilibrium of the RuO_4 in the system is disturbed and more RuO_4 can move from the liquid phase to the gas phase. Thus, the RuO_4 present in the gas phase can be overestimated.

Problem this invention intends to solve:

The said conventional technology needs a separation operation in which the RuO_4 in the specimen in both the liquid phase and the gas phase is extracted with CCl_4 and also needs to analyze colorimetrically or by induction-plasma-analysis the separated RuO_4, by setting the separated solution into a device. Therefore, the RuO_4 cannot be quantified on-site in real time and continuous monitoring of the RuO_4 concentration is not feasible. Extraction of RuO_4 with CCl_4 is not safe near the ambient temperature because CCl_4 decomposes at approximately 80°C or above, so that the method cannot be applied at ambient temperature, especially at approximately 80°C or above. Although induction plasma analysis is most popular for quantification after the separation operation, the detection sensitivity of ruthenium is 0.05 mg/L, i.e., even induction plasma analysis fails to detect 0.05 mg/L of ruthenium.

Means to solve the problem:

The principle that the resonance frequency change (Δf) of the crystal (quartz) oscillator is proportional to the weight change of the electrode (Δm) may be applicable in the solution of the above problem. This relationship is shown below in (1)

$$\Delta f = \frac{f^{[2?]}}{SpKt} \Delta m \qquad \ldots\ldots \quad (1)$$

where, S is the electrode area, p is the crystal (quartz) density, $K_{[t?]}$ is the frequency constant and f is the resonance frequency.

Normally, gold or silver is used for the electrode, but here, an organic membrane is applied on the electrode surface. When the organic membrane is placed in an RuO_4-containing environment, RuO_4 is reduced by the organic membrane and RuO_2 is generated and deposited. The rate of this deposition is proportional to the RuO_4 concentration. Therefore, a time change of Δf (differential value) indicates the concentration of RuO_4.

Function:

Since RuO_4 is a very strong oxidizing agent, it becomes reduced when it contacts the oxidizable organic substance and it is converted to stable RuO_2. Therefore, the weight of the electrode increases with the deposition and the resonance frequency of the crystal (quartz) oscillator changes. Since the frequency change (Δf) is proportional to the weight change (Δm), as mentioned above, the time change of Δf can tell the amount of RuO_2 generated, i.e., the initial RuO_4 concentration.

Now, the frequency change can be measured by a frequency counter and the difference from the resonance frequency and the time change can be calculated by a separate differential calculator unit. The frequency change can be measured by one crystal (quartz) oscillator, but when two oscillators are used as follows, it can be measured more accurately. That is, one oscillator is placed in the RuO_4-containing environment to be measured and the other is placed in an environment from which RuO_4 was removed by the organic membrane, etc. The difference between the two oscillators is measured, and then the effect of a substance other

than RuO_4, for example, contamination due to adsorbed moisture, oxidation of the organic membrane on the electrode, or frequency change due to temperature change are compensated and the amount of RuO_2 deposited on the organic membrane due to reduction of RuO_4 only can be detected.

Practical Example:

A practical example of this invention is explained below with the aid of Figures 1 and 2.

Crystal (quartz) oscillator 5, shown in Figure 1, for example, is that of an AT cut, 4.19 MHz resonance frequency and 1.67 x 10^5 cm. The Hz frequency constant is put in an RuO_4-containing environment and the frequency of crystal (quartz) oscillator 5 is measured by frequency counter 7 of the frequency measuring device, as shown in Figure 2. In the figure, 1 is crystal (quartz), 2 is a silver electrode, 3 is the polyethylene membrane and 4 is the lead wire. The RuO_4 in the environment is deposited on the polyethylene membrane on the surface of crystal (quartz) oscillator 5 as RuO_2 and the frequency of crystal (quartz) oscillator 5 changes in proportion to the amount of deposited RuO_2. Measurement of such frequency change can quantify the amount of RuO_2 in the environment. In the figure, numeral 6 is the oscillation circuit, 7 is the frequency counter. In the case of this crystal (quartz) oscillator, the frequency change of 1 Hz corresponds to 1.3 x $10^{-[?]}$ $g/cm^2/Hz$ of RuO_2. Since the molecular weight ratio between RuO_4 and RuO_2 is RuO_4/RuO_2 = 165.07/133.7, the value of the amount of obtained RuO_2 multiplied by 165.07/133.07 gives the amount of RuO_4 in the environment. Since the number of moles of the obtained RuO_2 and RuO_4 in the environment are equal, the molar concentration of RuO_4 in the environment can be given if the amount of obtained RuO_2 is expressed in molar concentration.

Figure 3 is an example using two crystal (quartz) oscillators. One oscillator is put in the subject environment to be measured and the other oscillator is placed in chamber 11, which is covered with the organic membrane. Only RuO_4 is removed inside the chamber because RuO_4 is removed by the organic membrane 10, and the other environmental factors are the same as on the outside. When the frequency changes of these two oscillators are measured simultaneously, the difference is due to the effect of RuO_4 only. When the difference is measured by frequency counter 13, then the RuO_4 concentration can be determined.

Incidentally, in the figure, numeral 9 is an electrode, 12 is an oscillation circuit, 14 is a D/A converter, 15 is a recorder, 16 is the supply source and 17 is the measured chamber.

Effect of the invention:

RuO_4 can be measured accurately on-site with a high sensitivity with the aid of this invention.

4. Brief explanation of the figures

Figure 1 is a cross-section of a practical example of this invention; Figure 2 is a block diagram of this invention and Figure 3 is a block diagram of another practical example of this invention.

1 – crystal (quartz)
2 - silver electrode
3 - polyethylene membrane
4 - lead wire
5 - crystal (quartz) oscillator

Agent: K. OGAWA, Patent Agent

Figure 1

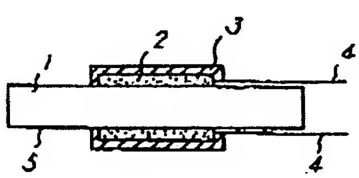


Figure 2

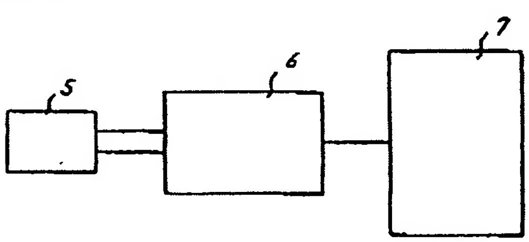


Figure 3